Efnafræðifélag Íslands **Félag raungreinakennara**

16. Landskeppnin í efnafræði
Úrslitakeppni - fræðilegur hluti

25. mars 2017, kl. 9:00-12:00.

Eftirtalin fyrirtæki og stofnanir styrkja keppnina

Háskóli Íslands
Lýsi hf.
Málning hf.
Tandur hf.
ORF Líftækni hf.
Carbon Recycling International

Almennar leiðbeiningar

1. Opnið ekki verkefnaheftin fyrr en ykkur er sagt að gera það.
2. Verkefnin eru alls sex og eru á 9 tölusettum blaðsíðum, auk forsíðu og formúlublaðs. Athugið að svo sé.
3. Einu leyfilegu hjálpargögnin eru óforritanlegar reiknivélar auk lotukerfis og formúlublaðs sem verkefninu fylgja.
4. Verkefnunum skal svarað í prófbók, ekki í verkefnaheftið. Merkið prófbækurnar með fullu nafni og kennitölu. Dugi ein bók ekki má biðja um aðra slíka. Ekki verður farið yfir rissblöð.
5. Vægi dæma eru ólík en heildarstigafjöldi er 70 stig. Leysa skal öll dæmin.
6. Ekki er gert ráð fyrir að allir geti svarað öllum verkefnunum. Þó þið getið ekki svarað nema hluta verkefnanna, þarf það ekki að þýða að þið standið ykkur ekki vel. Sum verkefnin eru mjög erfið.
7. Verkefnin eru öll í nokkrum liðum. Ef einhverjum lið er svarað rangt og svarið notað í síðari liðum verður ekki dregið frá í seinni liðunum svo framarlega sem útreikningarnir séu réttir.

Helstu formúlur og fastar

Δx	=	$\sum_{\text{myndefni}} x - \sum_{\text{hvarfefni}} x$	pV	=	nRT
ΔG	=	$\Delta H - T\Delta S$	p	=	$\sum_i p_i$
ΔG°	=	$\Delta H^\circ - T\Delta^\circ S$			
ΔG°	=	$-RT \ln K$	q	=	$c_{sp} m \Delta T$
ΔG	=	$\Delta G^\circ + RT \ln Q$	pH	=	$-\log [H_3O^+]$
ΔG°	=	$-nFE^\circ$	pK_a	=	$-\log K_a$
E	=	$E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$[H_3O^+]$	=	$\frac{K_a}{2}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4C_{\text{HA}}}{K_a}}\right)$
k	=	$A\, e^{-\frac{E_a}{RT}}$	pH	=	$pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$
E	=	$h\nu$	E	=	$\frac{hc}{\lambda}$

N_A	=	$6{,}0223 \times 10^{23}$ mól^{-1}	1 bar	=	0,9869 atm
R	=	8,31451 J·K^{-1}·mól^{-1}	1 atm	=	760 mmHg
	=	0,08206 L·atm·K^{-1}·mól^{-1}	K_w	=	$1{,}00\times10^{-14}$
F	=	96485 J·V^{-1}·mól^{-1}	1 kal	=	4,186 J
e	=	$1{,}602\times10^{-19}$ C	u (*amu*)	=	$1{,}661\times10^{-27}$ kg
h	=	$6{,}626\times10^{-34}$ J·s	m_p	=	$1{,}673\times10^{-27}$ kg
c	=	$2{,}998\times10^{8}$ m·s^{-1}	m_e	=	$9{,}109\times10^{-31}$ kg

1 **H** hydrogen 1,008																	2 **He** helium 4,003
3 **Li** lithium 6,941	4 **Be** beryllium 9,012											5 **B** boron 10,81	6 **C** carbon 12,01	7 **N** nitrogen 14,01	8 **O** oxygen 16,00	9 **F** fluorine 19,00	10 **Ne** neon 20,18
11 **Na** sodium 22,99	12 **Mg** magnesium 24,31											13 **Al** aluminum 26,98	14 **Si** silicon 28,09	15 **P** phosphorus 30,97	16 **S** sulfur 32,07	17 **Cl** chlorine 35,45	18 **Ar** argon 39,95
19 **K** potassium 39,10	20 **Ca** calcium 40,08	21 **Sc** scandium 44,96	22 **Ti** titanium 47,88	23 **V** vanadium 50,94	24 **Cr** chromium 52,00	25 **Mn** manganese 54,94	26 **Fe** iron 55,85	27 **Co** cobalt 58,93	28 **Ni** nickel 58,69	29 **Cu** copper 63,55	30 **Zn** zinc 65,39	31 **Ga** gallium 69,72	32 **Ge** germanium 72,59	33 **As** arsenic 74,92	34 **Se** selenium 78,96	35 **Br** bromine 79,90	36 **Kr** krypton 83,80
37 **Rb** rubidium 85,47	38 **Sr** strontium 87,62	39 **Y** yttrium 88,91	40 **Zr** zirconium 91,22	41 **Nb** nubidium 92,91	42 **Mo** molybdenum 95,94	43 **Tc** technetium (98)	44 **Ru** ruthenium 101,1	45 **Rh** rhodium 102,9	46 **Pd** palladium 106,4	47 **Ag** silver 107,9	48 **Cd** cadmium 112,4	49 **In** indium 114,8	50 **Sn** tin 118,7	51 **Sb** antimony 121,8	52 **Te** tellurium 127,6	53 **I** iodine 126,9	54 **Xe** xenon 131,3
55 **Cs** caesium 132,9	56 **Ba** barium 137,3	71 **Lu** lutetium 175,0	72 **Hf** hafnium 178,5	73 **Ta** tantalum 180,9	74 **W** tungsten 183,8	75 **Re** rhenium 186,2	76 **Os** osmium 190,2	77 **Ir** iridium 192,2	78 **Pt** platinum 195,1	79 **Au** gold 197,0	80 **Hg** mercury 200,6	81 **Tl** thallium 204,4	82 **Pb** lead 207,2	83 **Bi** bismuth 209,0	84 **Po** polonium (210)	85 **At** astatine (210)	86 **Rn** radon (222)
87 **Fr** francium (223)	88 **Ra** radium 226	103 **Lr** lawrencium (262)	104 **Rf** rutherfordium (261)	105 **Db** dubnium (262)	106 **Sg** seaborgium (266)	107 **Bh** bohrium (264)	108 **Hs** hassium (269)	109 **Mt** meitnerium (268)	110 **Ds** darmstadtium (281)	111 **Rg** roentgenium (272)	112 **Cn** copernicium (285)	113 **Uut** ununtrium	114 **Fl** flerovium (289)	115 **Uup** ununpentium	116 **Lv** livermorium (293)	117 **Uus** ununseptium	118 **Uuo** ununoctium
				57 **La** lanthanum 138,9	58 **Ce** cerium 140,1	59 **Pr** praseodymium 140,9	60 **Nd** neodymium 144,2	61 **Pm** promethium (147)	62 **Sm** samarium 150,4	63 **Eu** europium 152,0	64 **Gd** gadolinium 157,3	65 **Tb** terbium 158,9	66 **Dy** dysprosium 162,5	67 **Ho** holmium 164,9	68 **Er** erbium 167,3	69 **Tm** thulium 168,9	70 **Yb** ytterbium 173,0
				89 **Ac** actinium (227)	90 **Th** thorium 232,0	91 **Pa** protactinium 231,0	92 **U** uranium 238,0	93 **Np** neptunium (237)	94 **Pu** plutonium (244)	95 **Am** americium (243)	96 **Cm** curium (247)	97 **Bk** berkelium (247)	98 **Cf** californium (251)	99 **Es** einsteinium (252)	100 **Fm** fermium (257)	101 **Md** mendelevium (258)	102 **No** nobelium (259)

1. dæmi (11 stig)

Smáskammtalækningar (hómópatía) er gervifræðigrein sem á sér langar rætur. Hugmyndin er sú að lyf séu sterkari, því meira sem þau eru þynnt. Mörg þekkt eiturefni, þ.á.m. arsen, baríum, kvikasilfur og plútóníum, eru notuð í hómópatískar lausnir.
Arsenicum album (= hvítt arsen) er eitt þeirra arsen efnasambanda sem notað er í hómópatískar lausnir en efnið er oxíð með efnaformúluna As_2O_3. Oxíðið er framleitt með því að hita (í lofti) arseninnihaldandi efnasambönd, t.d. steindina arsenópýrít, FeAsS. Auk arsenoxíðs myndast við hitunina járn(III)oxíð og brennisteinstvíoxíð.

a) Hvert er oxunarástand arsens í As_2O_3?

b) Skrifið stillta efnajöfnu fyrir myndun As_2O_3 úr FeAsS.

As_2O_3 er vatnsleysanlegt en leysni þess er 20,6 g/L. Þegar oxíðið leysist í vatni umbreytist það í arsensýrling, H_3AsO_3.

c) Skrifið stillta efnajöfnu fyrir myndun arsensýrlings úr As_2O_3.

d) Reiknið mólstyrk arsensýrlings í mettaðri lausn.

Í smáskammtalækningum er notast við mælikvarða sem segir til um þynningu efnis: **D1** merkir að upphafslausnin var þynnt **1 á móti 10**, **D2** merkir að upphafslausnin var þynnt **1 á móti 10^2**. Þannig hefur **D6**-lausn verið þynnt **1 á móti 10^6**.
Arsenicum album er oft selt sem D30-lausn. Við gerum ráð fyrir að upphafslausnin sem notuð sé í þynningarnar sé mettuð lausn sem inniheldur 20,6 g/L As_2O_3.

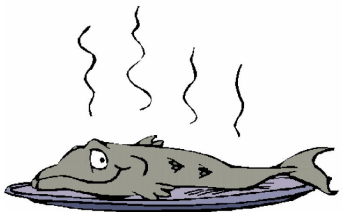
e) Hver er massi As_2O_3 í 100 mL af D30 *Arsenicum album* lausn?

f) Banvænn skammtur af As_2O_3 er um 0,1 g. Hversu mikið rúmmál þarf af D-30 *Arsenicum album* lausn svo það innihaldi banvænan skammt? Svarið í L.

g) Ef *Arsenicum album* lausn er seld í 25 mL flöskum, hversu margar flöskur þyrfti maður að kaupa (að meðaltali) til að fá **eitt** arsen atóm?

2. dæmi (14 stig)

Sumar nytjaplöntur innihalda lífrænt efnasamband sem lyktar ekki vel. Þessa lykt má einnig finna af fiski en hægt er að minnka lyktina með því að lækka pH-gildið. Þetta er ein af ástæðunum fyrir því að fiskur er oft borinn fram með sítrónu.



Efnasambandið sem um ræðir var efnagreint til að ákvarða reynsluformúlu þess. Úr greiningunni kom í ljós að efnið samanstendur af kolefni, vetni og köfnunarefni. Fullkominn bruni á 0,125 g af efninu gaf 0,172 g af H_2O og 0,279 g af CO_2

a) Hver er reynsluformúla efnasambandsins?

b) Mólmassi efnasambandsins er 59 m/z. Hver er efnaformúla þess?

c) Til eru fjórar byggingarísómerur sem hafa þessa efnaformúlu. Teiknið byggingarformúlu þessara fjögurra ísómera.

d) Ein þessara ísómera sýnir aðeins einn topp í ^{1}H-NMR rófi. Hvaða ísómera er það? Teiknið byggingarformúlu.

e) Ísómerurnar fjórar hafa suðumark á bilinu 3°C til 48°C. Teiknið byggingarformúlu þeirrar ísómeru sem hefur hægsta suðumarkið og þeirrar sem hefur lægsta suðumarkið. Rökstyðjið í stuttu máli.

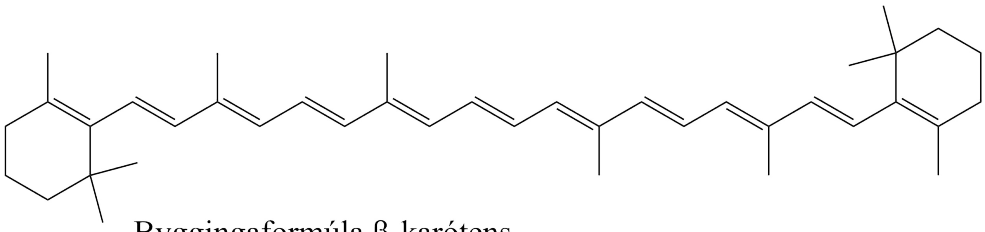
f) Af hverju minnkar lyktin þegar sítrónusafa er blandað við þessi efni sem finnast í fiski? Veldu eitt af eftirfarandi:

   i) Sítrónusýra er sterk sýra og lyktin af henni er sterkari en lyktin af efnunum í fiskinum.
   ii) Sítrónusýran prótónar amín sem finnst í fiskinum og myndar jón.
   iii) Sítrónusýran hvarfast við amín sem finnst í fiskinum og myndar ester.

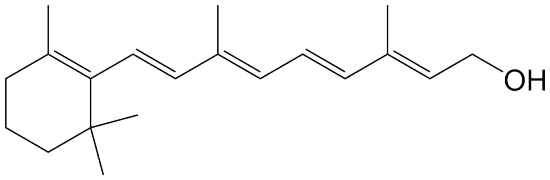
3. dæmi (10 stig)

Litarefnin í náttúrunni eru að mestu þrenns konar; blaðgræna, antócýanín og karótenóíð. Í dag eru þekkt um 600 ólík karótenóíð en þau eru gul og appelsínugul að lit. β-karóten er eitt þeirra en það má meðal annars finna í gulrótum.

Karótenóíð gegna mikilvægu hlutverki við ljóstillífun þar sem þau gleypa ljós á blágræna sviðinu en blaðgræna gleypir ekki að ráði á því sviði. Ennfremur eru karótenóíð andoxunarefni sem geta hvarfast við sindurefni og þannig komið í veg fyrir genaskaða.



Byggingaformúla β-karótens



Byggingaformúla retínóls

β-karóten umbreytist í retínól (A-vítamín) inni í frumunum. Retínól hefur hamlandi áhrif á vöxt krabbameinsfrumna og hefur einnig mikilvæga þýðingu fyrir sjónina.

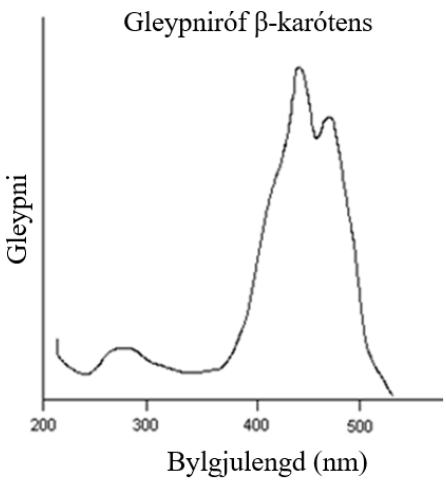
a) Skoðið sameindabyggingu retínóls hér að ofan. Efnaformúla þess er $C_{20}H_xO$ Hver er fjöldi vetnisatóma retínólsameindinni, þ.e. finnið x.

Hægt er að vinna β-karóten úr gulrótum með hexan sem leysi og notast svo við ljósgleypnimælingar til að ákvarða styrk efnisins. Um gleypni, A, gildir samkvæmt lögmáli Beer-Lambert

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

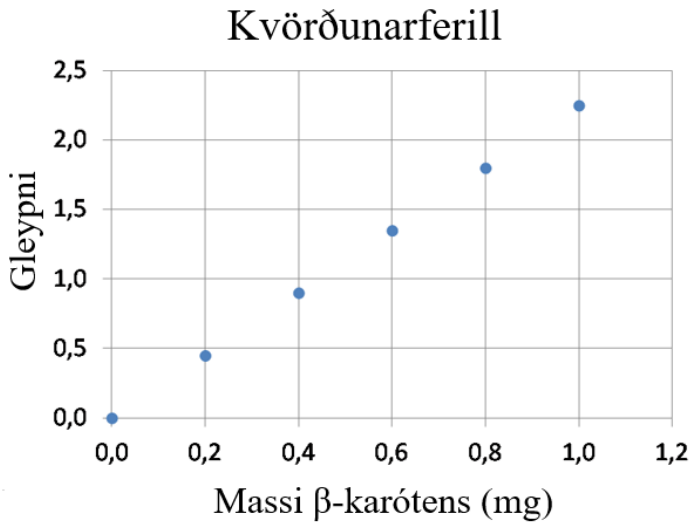
þar sem ϵ er eðlisgleypni, c er mólstyrkur efnis og l er lengd kúvettu (hér 1 cm).

Nú var 1,0 mg af β-karóten leyst upp í 100 mL af hexani. Sýnd er litrófsmæling af lausninni á bilinu 200-600 nm.



b) Hvaða bylgjulengdarbil hentar best til að greina innihald á β-karóten með ljósgleypni- mælingu sem þessari? Veljið **aðeins eitt** svar.
   i) 210-240 nm
   ii) 250-300 nm
   iii) 300-340 nm
   iv) 410-460 nm
   v) 500-520 nm

Útbúnar voru nokkrar staðallausnir sem innihéldu mismunandi massa af β-karóten uppleystu í 100 mL af hexani. Gleypni staðallausnanna var mæld við þá bylgjulengd sem hentaði best og dreginn upp kvörðunarferill sem sýndi gleypni sem fall af massa β-karótens.



c) Hver er hallatala kvörðunarferilsins? Veljið **aðeins eitt** svar.
   i) 1,75 ii) 2,00 iii) 2,25 iv) 2,50 v) 2,75

d) Reiknið mólar gleypni β-karótens (ϵ) við þessa bylgjulengd. Svarið með þremur markverðum stöfum í einingunni $\frac{L}{mol \cdot cm}$. Efnaformúla β-karótens er $C_{40}H_{56}$.

Nú var ætlunin að magngreina β-karóten í gulrót. Gulrótin var þurrkuð og mulin svo hún varð að dufti. 0,50 g af þessu dufti var leyst upp í 100 mL af hexani og lausnin meðhöndluð þannig að hægt var að gera ráð fyrir að allt β-karóten var óbundið og uppleyst í lausninni.
Þá var gleypni lausnarinnar mæld A = 1,03.

e) Reiknið massahlutfall β-karótens í þurrkuðu gulrótinni. Svarið í prómill (ppt).

f) β-karóten leysist betur í klóróformi ($CHCl_3$) en í hexani. Þrátt fyrir það er hexan frekar notað sem leysir. Veljið **aðeins eina** útskýringu af hverju svo er.
   i) Klóróform gleypir ljós af sömu bylgjulengd og β-karóten
   ii) Klóróform er ljósvirkt efnasamband
   iii) Hexan er skautaðri sameind en klóróform

Gleypni lausnar, A, er gefin með jöfnunni

$$A = log\frac{I_0}{I}$$

Þar sem I_0 er styrkur á innsendu ljósi og I er styrkur þess ljóss sem lausnin hleypir í gegn.

g) Hversu stórum hluta af innsendu ljósi er hleypt gegnum lausnina ef gleypni hennar mælist A = 0,80? Svarið í prósentum.

4. dæmi (14 stig)

Nýlega lentu tankbíll og vöruflutningabíll í harkalegum árekstri á bílastæðaplani. Við áreksturinn skemmdist eitt hólf tankbílsins svo að megn saltsýra lak úr tankbílnum og út á planið. Neyðarþjónustan var fljót á vettvang og tókst að loka olíugildru undir bílaplaninu svo að megnið af sýrunni sem helltist niður, 3,0 m^3, safnaðist í gildrunni. Annað hólf tankbílsins, sem innihélt natríumhýdroxíð, NaOH, skemmdist ekki við áreksturinn.

Starfsmenn neyðarþjónustunnar ákváðu að dæla upp eins miklu af sýrunni og mögulegt væri. Sýran sem yrði eftir í gildrunni skyldi hlutleyst með natríumhýdroxíðlausninni úr hinu hólfi tankbílsins og hlutleystu lausninni að lokum skolað niður með miklu vatni.
Neyðarþjónustunni tókst að dæla upp úr gildrunni allri sýrunni nema 175 L.

a) Reiknið efnismagn sýru (í mólum) sem varð eftir í gildrunni eftir dælingu. Mólstyrkur megnrar saltsýru er 11,6 M.

b) NaOH lausnin úr hinu hólfi tankbílsins var 6,0 M. Reiknið hversu mikið rúmmál þarf af þeirri lausn til að hlutleysa sýruna sem varð eftir í gildrunni.

c) Við hlutleysinguna losnar varmi en vermibreyting við hlutleysingu rammrar sýru með römmum basa er ΔH = -55,8 kJ/mol. Reiknið fyrst varmann sem myndi losna við hlutleysinguna á sýrunni í gildrunni. Reiknið síðan lokahitastig lausnarinnar ef hún yrði svo þynnt að 900 L eftir hlutleysinguna. Gerið ráð fyrir því að upphafshitastig allra lausna væri 20°C og að engin varmatilfærsla ætti sér stað til umhverfisins. Gerið líka ráð fyrir því að lokalausnin hefði sama eðlisvarma og eðlismassa og hreint vatn, þ.e. $c_p = 4{,}18 \frac{kJ}{kg \cdot K}$ og $d = 1{,}00\ g/mL$

d) Samkvæmt umhverfisverndarlögum má pH gildi lausnarinnar sem verður skolað niður vera í mesta lagi 11. Reiknið hversu mikið rúmmál natríumhýdroxíðlausnar (6,0 M) mætti setja *umfram* út í lausnina *eftir* bæði hlutleysingu og þynningu að 900 L, svo að pH yrði 11.

Þegar starfsmenn neyðarþjónustunnar sáu niðurstöður þessara útreikninga áttuðu þeir sig á því að erfitt væri að halda sig innan marka. Því var brugðið á það ráð að hlutleysa sýruna *í staðinn* með kalsíumhýdroxíði, $Ca(OH)_2$ og til þess var notað svokallað leskjað kalk (slaked lime) en það er grautur úr $Ca(OH)_2$ og vatni. Þar sem leysni $Ca(OH)_2$ í hreinu vatni er aðeins 0,82 g/L ætti að vera lítil hætta á að pH gildið yrði of hátt.

Þar sem leysnin er svona lág þyrfti gríðarlega mikið rúmmál af mettaðri $Ca(OH)_2$ lausn til að hlutleysa sýruna. Þess í stað er grugglausnin sett beint út í sýruna til að hlutleysa og hrært vel í á meðan.

e) Hvaða massa af $Ca(OH)_2$ (í kg) þarf til að hlutleysa saltsýruna sem varð eftir í gildrunni eftir dælingu og þynningu? Hvað svarar það til mikils rúmmáls af grugglausninni ef hún inniheldur 370 g/L af $Ca(OH)_2$. Gerið ráð fyrir að $Ca(OH)_2$ sé jafndreift í grugglausninni.

f) Notið leysni $Ca(OH)_2$ í vatni til að reikna styrk OH^- og pH gildið í grugglausninni.

Leysnijafnvægi kalsíumhýdroxíðs er

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

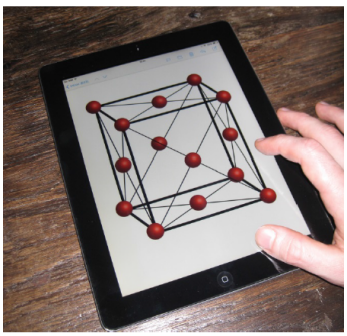
Jafnvægisfasta efnahvarfsins er lýst með jöfnunni $K_{sp} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$.
K_{sp} kallast leysnimargfeldi og jafnan gildir aðeins í mettaðri $Ca(OH)_2$ lausn.

g) Reiknið gildið á K_{sp} út frá leysni $Ca(OH)_2$ í hreinu vatni.

h) Nú var sýran hlutleyst með grugglausninni og þynnt að 900 L með vatni. Þegar jafnvægi var náð var enn til staðar óuppleyst kalsíumhýdroxíð. Reiknið styrk Ca^{2+} og OH^- og pH gildi lokalausnarinnar.

5. dæmi (11 stig)
Efnafræði snertiskjáa

Á undanförnum árum hefur eftirspurn eftir frumefninu indíum aukist á methraða. Engan skal undra því indíum er aðallega notað í rafleiðandi og gagnsætt gler sem kallast indíumtinoxíð, skammstafað ITO.



iPad sem sýnir byggingu FCC einingarsellu

a) Hægt er að búa til indíum(III)oxíð með því að hita indíum(III)hýdroxíð.
Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir þetta efnahvarf.

ITO gler samanstendur af 90 massa-% indíum(III)oxíði og 10 massa-% tin(IV)oxíði.
Í einum iPad snertiskjá eru 27 mg af ITO gleri.

b) Reiknið massa indíums (í mg) í ITO gleri í einum iPad snertiskjá.

c) Indíuminnihaldið í snertiskjánum er um það bil 700 mg/m^2. Ef eðlismassi ITO glers er 7,17 g/cm^3, ákvarðið þá lagþykkt (í μm) ITO glersins í iPad snertiskjánum.

Indium(III)oxíð hefur teningslaga kristalbyggingu. Í einingarsellu kristalgrindarinnar eru indíumjónirnar staðsettar í hornum teningsins og á miðju hverrari hliðar, eins og sýnt er á myndinni. Þessi tegund einingarsellu nefnist hliðlæg einingasella (face centered cubic cell, FCC) og lýsir minnstu einingunni sem endurtekur sig í sífellu til að mynda kristalinn.

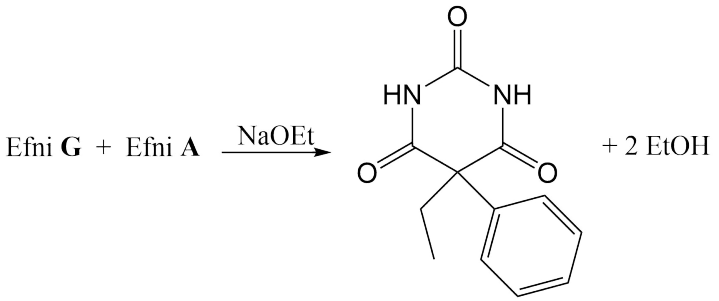
d) Hversu margar indíumjónir eru í hverri einingarsellu?

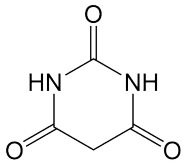
e) Hlutfallið milli indíumjóna og oxíðjóna er það sama í einingarsellunni og í efnaformúlunni. Hversu margar oxíðjónir eru í hverri einingarsellu?

f) Þegar indíum(III)oxíð er hitað í 700°C minnkar massinn um 11,5%.
Ákvarðið efnaformúlu indíum efnasambandsins sem myndast við hitunina.

6. dæmi **Efnasmíði fenobarbitals** (10 stig)

Barbitúröt eru efni sem eru afleiður barbitúrsýru. Efnin hafa áhrif á miðtaugakerfi okkar en byrjað var að nota þau til lækninga árið 1903. Eitt þessara barbitúrata er **fenóbarbital** en það hefur lengi verið notað til meðhöndlunar á flogaköstum. Fenóbarbital er framleitt í efnahvarfi milli efnanna **A** og **G** en við hvarfið losna tvö jafngildi af etanóli (EtOH)

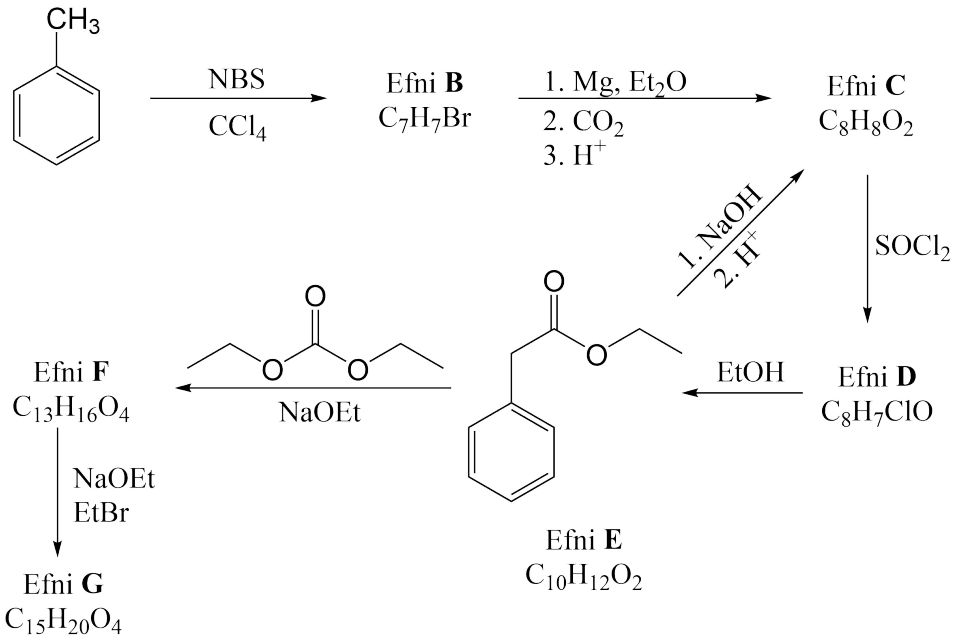




Barbitursýra

a) Hvers konar hvarf er þetta? Veljið **aðeins eitt** svar.
   i) Þétting ii) Oxun iii) Vötnun iv) Afoxun

Efni **A** finnst í þvagi. Sameindaformúla þess er CH_4N_2O. Ef efnið er soðið í yfirmagni af natríumhýdroxíð losnar allt köfnunarefnið í formi ammóníaks, NH_3. Hægt er að smíða efni **G** á eftirfarandi hátt:



Þegar efni **E** er vatnað við basískar aðstæður og síðan sýrt í kjölfarið, myndast efni **C**.
^{13}C-NMR róf af efni **F** sýndi aðeins eitt merki á karbónýlsvæðinu við 168 ppm.

b) Teiknið byggingarformúlur efnanna **A-D** og **F-G**